

⑤

Int. Cl. 3:

C 01 B 33/16

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördenstempel

DE 30 25 437 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 30 25 437

⑫

Aktenzeichen: P 30 25 437.6-41

⑬

Anmeldetag: 4. 7. 80

⑭

Offenlegungstag: 29. 1. 81

⑰

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

9. 7. 79 Tschechoslowakei 4807-79

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zum Herstellen von Kieselsäurexerogel mit großem Porenvolumen

⑦①

Anmelder:

Slovenska akademia vied, Preßburg (Tschechoslowakei)

⑦④

Vertreter:

Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Lamprecht, K., Dipl.-Ing.;
Beetz jun., R., Dr.-Ing.; Heidrich, U., Dipl.-Phys. Dr.jur., Rechtsanw.;
Timpe, W., Dr.-Ing.; Siegfried, J., Dipl.-Ing.;
Schmitt-Fumian, W., Priv.-Doz. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,
8000 München

⑦②

Erfinder:

Novak, Ivan, Dipl.-Ing.; Berek, Dusan, Dipl.-Ing.;
Preßburg (Tschechoslowakei)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 30 25 437 A 1

BEEZ-LAMPRECHT-BEEZ
Steinsdorfstr. 10 · D-8000 München 22
Telefon (089) 22 72 01 - 22 72 44 - 29 59 10
Telex 522 048 - Telegramm Allpatent München

233-31.152P

3025437
Patentanwälte
Zugelassene Vertreter beim Europäischen Patentamt
Dipl.-Ing. R. BEEZ sen.
Dipl.-Ing. K. LAMPRECHT
Dr.-Ing. R. BEEZ jr.
Rechtsanwalt Dipl.-Phys. Dr. Jur. U. HEIDRICH
Dr.-Ing. W. TIMPE
Dipl.-Ing. J. SIEGFRIED
Priv.-Doz. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. W. SCHMITT-FUMIAN

4. Juli 1980

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zum Herstellen eines Kieselsäurexerogels mit großem Porenvolumen,
dadurch gekennzeichnet,
daß man durch Polymerisation von angesäuerten wäßrigen Lösungen der Alkalimetallsilikate erhaltenes feuchtes Kieselsäuregel mit anorganischen Säuren, vorzugsweise mit Schwefel-, Chlorwasserstoff-, Salpeter- oder Phosphorsäure oder mit organischen Säuren, vorzugsweise mit Trichloressigsäure, behandelt, nach Auswaschen der Säure, vorzugsweise mit Wasser, die wäßrige Phase des Gels mit organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise mit Methanol, Aethanol, Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran und danach nochmals mit organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln, vorzugsweise mit Toluol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, n-Heptan, mit leichten Kohlenwasserstoffen mit einer Kohlenstoffkette von C_5 bis C_{12} , wäscht und das erhaltene Produkt von den organischen Lösungsmitteln befreit, trocknet und bei Temperaturen von $200^\circ C$ bis $950^\circ C$, vorzugsweise bei Temperaturen von $700^\circ C$ bis $750^\circ C$, ausglüht.

233-(S 9729)-DfWa

030065/0805

Slovenská akadémia vied
Bratislava (CSSR)

**Verfahren zum Herstellen von Kieselsäure-
xerogel mit großem Porenvolumen**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Kieselsäurexerogel mit großem Porenvolumen, das insbesondere bei der hochwirksamen Flüssigkeitschromatographie Anwendung findet.

Bei der Verwendung der polymeren Kieselsäure (Kieselgel) als Füllung für die Säulen bei der Flüssigkeitschromatographie wird insbesondere die hohe mechanische Festigkeit und Stabilität dieses Materials ausgenutzt, das bei kugelförmigen Teilchen gleicher Größe und bei ausreichendem Porenvolumen geeigneter Abmessung eine hohe Homogenität und Effektivität der Füllung gewährleistet. Die Unveränder-

030065/0805

lichkeit des Volumens und der Teilchenform des Kieselgels ermöglicht sogar den Austausch des benutzten Eluents, ohne daß es zur Entstehung von makroskopischen Volumenveränderungen des chromatographischen Bettes und zur Entstehung einer Inhomogenität käme.

Ein wichtiges Kriterium für die Anwendbarkeit dieser Materialien stellt deren spezifisches Porenvolumen dar. Je größer das Porenvolumen, desto höhere Selektivität läßt sich bei der Trennung erzielen und desto größer ist die Kapazität der Kolonne. Dies bedeutet, daß man den gleichen Trennungseffekt mit einer kleineren Kolonne erzielen kann, mit anderen Worten gesagt, bei der gleichen Leistung der Pumpe, in einer kürzeren Zeit und mit einem kleineren Volumen an Eluierungsmittel. Das bisher bei den im Handel erhältlichen Kieselgelmaterialien erzielte Porenvolumen beträgt in der Mehrzahl der Fälle 0,5 bis 0,8 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, bei den Spitzenpräparaten bis 1,5 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Im Laboratoriumsmaßstab stellten Unger und Scharf (J. Colloid Interface Sci. 55, 377, 1976) Kieselgelarten mit einem spezifischen Volumen bis 4 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ her, sie gingen aber von einem teureren Rohstoff -Polyäthoxysilan - aus, den sie hydrolytisch in Gegenwart von Ammoniak kondensierten.

Das Hauptproblem bei der Gewinnung eines ausreichenden Porenvolumens für diese Materialien stellt die ungenügende Festigkeit und Beständigkeit der Hydrogelmatrix bei der Trocknung dar, d. h. bei der Entfernung der wäßrigen Phase. Unter Berücksichtigung des hohen Dipolmoments und der hohen Oberflächenspannung verursacht das Wasser, daß bei der Trocknung eine beträchtliche Zusammenschrumpfung der weichen Silikatmatrix auftritt, was eine wesentliche Verringerung des Porenvolumens nach der Trocknung zur Folge hat.

Bei einem bekannten Verfahren zum Herstellen von Kieselgelarten mit großem Porenvolumen für chromatographische Zwecke, das von der Polymerisation von Kieselsäurelösungen ausgeht, wird zur Aushärtung, d. h. zur Erhöhung der mechanischen Beständigkeit bei der Trocknung, das Hydrogel in Gegenwart eines neutralen organischen Lösungsmittels auf Temperaturen über 100 °C erhitzt und dabei gegebenenfalls die hydrothermale Wirkung des Wasserdampfs bei Temperaturen über 150 °C und bei Drucken, die den Wasserdampfdrucken bei der betreffenden Temperatur entsprechen, ausgenutzt, wobei das Porenvolumen der auf diese Weise hergestellten Kieselgelarten 1,5 bis 1,7 cm³·g⁻¹ erreicht (tschechoslowakische Autorenbescheinigung Nr. 179184).

Das Verfahren zur Herstellung eines hochporösen Kieselgels nach der US-PS 3 652 216 betrifft außer den streng kontrollierten Bedingungen bei der Fällung des Hydrogels auch Auswaschen und Trocknung durch langdauernde azeotropische Destillation mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel.

Nach der US-PS 3 652 214 wird das gesamte im Hydrogel anwesende Wasser durch Lyophilisation entfernt, d. h. durch Vakuumsublimation nach Gefrieren auf eine solche Temperatur, daß das gesamte Wasser in den Hydrogelporen im gefrorenen Zustand vorläge. Auch nach der US-PS 3 819 811 wird das im Hydrogel anwesende Wasser mittels Ersetzen durch ein organisches Lösungsmittel oder durch Vakuumsublimation entfernt.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Verfahren zum Herstellen einer Xerogelmatrix der Kieselsäure mit einem Porenvolumen bis 4,0 cm³·g⁻¹ und mehr, das darin

besteht, daß das entstandene weiche und elastische, aber nicht feste Hydrogel in konzentrierten Lösungen von starken anorganischen oder organischen Säuren, wie beispielsweise Schwefel-, Chlorwasserstoff-, Phosphor-, Salpeter- oder Trichloressigsäure, ausgehärtet wird.

Nach Auswaschen der Säure, am vorteilhaftesten mit Wasser, ist es möglich, den Aushärtungseffekt durch Austausch der flüssigen wäßrigen Phase mit hoher Polarität und hoher Oberflächenspannung aus den Poren der Gelmatrix gegen eine Phase mit geringerer Polarität und niedrigerer Oberflächenspannung zu unterstützen, wodurch die Zusammenschrumpfung der Matrix bei der Trocknung günstig beeinflusst wird in dem Sinne, daß das Wasser aus den Gelporen durch nacheinanderfolgendes Auswaschen und Verdrängen mit einem organischen mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie beispielsweise Aethanol, Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, entfernt wird; gegebenenfalls wird das Auswaschen mit nichtpolaren, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln, vorzugsweise mit Benzol oder Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Hexan oder mit leichten Kohlenwasserstoffen mit einer Kohlenstoffkette von C_5 bis C_{12} beendet. Nach Auswaschen mit den genannten organischen Lösungsmitteln wird das Produkt von den Lösungsmittelresten durch gewöhnliches Trocknen befreit und hiernach durch Ausglühen bei Temperaturen bis $950^{\circ}C$, vorzugsweise bei einer Temperatur von 700 bis $750^{\circ}C$ stabilisiert und fixiert.

Die Menge der zur Aushärtung benutzten Säure richtet sich nach der Menge des zugesetzten Hydrogels; nach Zusatz desselben soll es mehr als 40 Vol.-% der ursprünglich zugesetzten Säure, vorzugsweise über 60 Vol.-% betragen. Die Aushärtung in der Säure läßt sich bei Raumtemperatur durch-

führen oder man kann das Gemisch bis zum Siedepunkt erhitzen.

Das erhaltene Kieselsäuregel mit hohem Porenvolumen läßt sich insbesondere als Füllung der für die hochwirksame Flüssigkeitschromatographie bestimmten Kolonnen verwenden. Es könnte allerdings auch als Füllstoff in der Kunststoffindustrie, als Katalysatorträger, auch für Enzyme, bei Sorptionsprozessen, unter Einschluß des Auffangens und Entfernens von giftigen Stoffen aus tierischen Geweben und ähnl. Anwendung finden.

Die nachfolgend angeführten Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, ohne jedoch den Umfang der Erfindung irgendwie zu begrenzen.

Beispiel 1

Eine Lösung, zubereitet durch Vermischen von 100 ml Wasserglas mit einer Dichte von 35 bis 38° Bé mit 200 ml Wasser und 20 ml Eisessig, suspendiert man in einem Reaktor in 600 ml eines Gemisches von Tetrachlorkohlenstoff mit Hexan in einem Verhältnis 1 : 1, und unter kräftigem Rühren erhitzt man diese Lösung auf 60 °C und rührt sie bei dieser Temperatur 15 Minuten lang. Man filtriert das entstandene Reaktionsgemisch, wäscht es zunächst mit Methanol, danach mit Wasser, überführt den Filterkuchen in 400 ml 65%ige Salpetersäure und erhitzt das Gemisch bis zum Sieden. Nach Abfiltrieren und Auswaschen der Säure mit Wasser wäscht man das Hydrogel in einem Büchner-Trichter mit 800 ml Methanol und danach mit Tetrachlorkohlenstoff. Nach Trocknen bei 80 °C zwecks Entfernung der Reste des organischen Lösungsmittels glüht man das Gel bei einer Temperatur von 700 °C

aus. Das Porenvolumen des auf diese Weise hergestellten Mikrokugelmaterials beträgt $4,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Beispiel 2

800 ml einer Natriumsilikatlösung, neutralisiert mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf einen pH-Wert von 10 bis 11, mit einem Gehalt von 6,2 % Siliziumdioxid, suspendiert man in 1500 ml Polydimethylsiloxan mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 10^4 und rührt die entstandene Suspension 10 Minuten lang. Es entsteht ein mikrosphärisches Kieselsäurehydrogel. Nach Verdünnen mit 1500 ml n-Heptan filtriert man das Kieselgel ab, wäscht es auf dem Filter zunächst mit n-Heptan, dann mit Aceton und Wasser. Hiernach verrührt man das Hydrogel mit 500 g Trichloressigsäure, die sich unter Rühren in dem überschüssigen Wasser aus den Hydrogelporen löst. Nach Entfernung der Trichloressigsäure durch Filtrieren und Nachwaschen mit Wasser wäscht man das Hydrogel auf dem Filter mit kleinen Gaben von insgesamt 800 ml Tetrahydrofuran und dann mit 600 ml Toluol. Nach Entfernung der Reste des organischen Lösungsmittels durch Trocknen bei 90°C glüht man das Material bei 750°C aus. Das Porenvolumen dieses mikrosphärischen Kieselgels beträgt $2,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Beispiel 3

Ein Kieselsäurehydrogel, hergestellt durch Vermischen einer Lösung von 100 ml Wasserglas mit einer Dichte von 35 bis 38 Bé mit 150 ml Wasser und 50 ml 8%ige Schwefelsäure, verrührt man mit 300 ml konzentrierter Phosphorsäure (55%ig) bei einer Temperatur von 70°C . Nach Auswaschen der Säure wäscht man das Hydrogel auf dem Filter mit kleinen Gaben von insgesamt 1000 ml Dioxan und danach mit 600 ml Benzol nach.

Nach Trocknen glüht man das Material bei einer Temperatur von 250 °C aus. Das Porenvolumen des erhaltenen Materials beträgt $3,90 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Beispiel 4

Zu 800 ml propyliertem Trimethylolpropan mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von $5 \cdot 10^3$ gießt man 300 ml einer frisch gemischten Natriumsilikatlösung mit einem pH-Wert von 12, eingestellt mit verdünnter Schwefelsäure, mit einem Gehalt von 8,6 % Siliziumdioxid, wonach man die Suspension kurz intensiv rührt und nachher 2 Stunden in Ruhe stehen läßt. Man verdünnt mit 1000 ml Aethanol (96%ig), und durch Filtration und Waschen mit weiteren 800 ml Aethanol entfernt man Trimethylolpropan. Man überträgt das Material aus dem Filter in 300 ml konzentrierter Schwefelsäure und vermischt es intensiv damit. Nach Verdünnen mit Wasser und Dekantierung wäscht man das Hydrogel auf dem Filter mit Wasser zur vollkommenen Entfernung der Säurereste, wonach man das Wasser mit in kleinen Gaben zugesetztem Aceton verdrängt. Man trocknet das Material und glüht es bei 200 °C aus. Das Porenvolumen des mikrosphärischen auf diese Weise hergestellten Kieselgels beträgt $4,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Beispiel 5

Zu einem Kieselsäuregel, hergestellt durch Vermischen von 100 ml Wasserglas mit einer Dichte von 38° B ϕ , 150 ml Wasser und 50 ml 6%iger Schwefelsäure, gibt man 450 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (37%ig) zu und erhitzt das Gemisch unter intensivem Rühren bis zum Sieden. Nach Auswaschen der Säure mit Wasser wäscht man das Hydrogel zunächst mit 600 ml Aceton und danach mit 400 ml n-Heptan. Man trocknet das Gel bei 80 °C und glüht es bei 200 °C aus. Das Porenvolumen dieses Materials erreicht $4,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Beispiel 6

Zu einem Kieselsäurehydrogel, hergestellt durch Vermischen von 200 ml Wasserglas mit einer Dichte von 38° Bé, 200 ml Wasser und 250 ml 5%iger Schwefelsäure, gibt man 300 ml 96%iger Schwefelsäure, nach Verrühren und Ausreagieren filtriert man das Gemisch durch ein Glasfilter, wäscht die Säure mit Wasser aus, wonach man das Hydrogel mit kleinen Gaben von insgesamt 800 ml Aethanol und schließlich mit 700 ml Medizinalbenzin wäscht. Nach Trocknen glüht man das Material bei einer Temperatur von 900 °C aus. Das Porenvolumen dieses Materials beträgt $2,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.